



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 008 202 A1** 2005.09.01

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 008 202.2**

(22) Anmeldetag: **18.02.2004**

(43) Offenlegungstag: **01.09.2005**

(51) Int Cl.7: **C08L 67/03**

**C08L 77/00, C08L 69/00, C08K 9/06,  
C08J 5/04**

(71) Anmelder:

**BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE;  
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80686 München, DE**

(72) Erfinder:

**Görtz, Hans-Helmut, Dr., 67251 Freinsheim, DE;  
Eipper, Andreas, 67067 Ludwigshafen, DE;  
Breiner, Thomas, Dr., 67105 Schifferstadt, DE;  
Hartwig, Andreas, Dr., 27721 Ritterhude, DE;  
Sebald, Monika, 27721 Ritterhude, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Komposites aus Thermoplasten mit monodispers verteilten Füllstoffen**

(57) Zusammenfassung: Thermoplastische Formmassen,  
enthaltend als wesentliche Komponenten

A) 1 bis 99,9 Gew.-% eines thermoplastischen Polymeren

B) 0,01 bis 50 Gew.-% eines sphärischen, organisch modifizierten Nanofüllstoffes

sowie darüber hinaus

C) 0 bis 70 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Gewichtsprozentage der Komponenten A) bis C) stets 100% ergeben.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen enthaltend als wesentliche Komponenten

A) 1 bis 99,9 Gew.-% eines thermoplastischen Polymeren

B) 0,01 bis 50 Gew.-% eines sphärischen, organisch modifizierten Nanofüllstoffes sowie darüber hinaus

C) 0 bis 70 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Gewichtsprozentage der Komponenten A) bis C) stets 100 % ergeben.

**[0002]** Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art und die hierbei erhältlichen Formkörper.

**[0003]** Füllstoffe wie z.B. Glasfasern, Mineralien oder Glaskugeln werden vielfach zur Eigenschaftsverbesserung von Polymeren eingesetzt. Bei all diesen Füllstoffen liegen die Dimensionen im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Glasfasern werden beispielsweise verwendet, um die Steifheit der Polymere zu erhöhen. Andererseits führen diese Art von Füllstoffen gewöhnlich zu einer deutlichen Verschlechterung von anderen mechanischen Eigenschaften der Polymere, wie beispielsweise der Bruchdehnung.

**[0004]** Eine neue Klasse von Kompositen bilden Materialien, die aus Polymeren und Nanopartikeln bestehen. Während es in der Literatur zahlreiche Beispiele für die solche Komposite bestehend aus Polyestern und Partikeln mit hohem Aspektverhältnis, z.B. Schichtsilikaten (JP-A 03/62856), gibt, ist wenig bekannt über Nanokomposite mit sphärischen Partikeln.

**[0005]** Aus der WO 01/72 881 ist die Polykondensation in Gegenwart feinverteilten mineralischen Partikeln mit einer Größe von kleiner 200 nm bekannt.

**[0006]** Die so hergestellten Komposite besitzen verbesserte thermisch-mechanische Eigenschaften. Nachteilig bei diesen Zusammensetzungen ist jedoch die aufwendige Herstellung durch Zugabe bei der Polymerisation.

**[0007]** In der vorgängigen Anmeldung DE-A 102 41510.2 werden Verfahren zur Herstellung von sphärischen, organisch modifizierten Nanopartikeln vorgeschlagen, sowie deren Einarbeitung in organische Bindematerialien.

**[0008]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, thermoplastische Formmassen zur Verfügung zu stellen, welche eine deutliche Verbesserung der Dispergierung von Nanofüllstoffen in der Thermoplast-Matrix aufweisen, wobei mechanische Eigenschaften wie Bruchdehnung und E-Modul stark verbessert werden.

**[0009]** Demgemäß wurden die eingangs definierten Formmassen und Verfahren zu deren Herstellung gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

**[0010]** Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 1 bis 99,9, vorzugsweise 20 bis 99 und insbesondere 30 bis 80 Gew.-% eines thermoplastischen Polymeren.

**[0011]** Grundsätzlich zeigt sich der vorteilhafte Effekt bei den erfindungsgemäßen Formmassen bei Thermoplasten jeglicher Art. Eine Aufzählung geeigneter Thermoplaste findet sich beispielsweise im Kunststoff-Taschenbuch (Hrsg. Saechtling), Auflage 1989, wo auch Bezugsquellen genannt sind. Verfahren zur Herstellung solcher thermoplastischer Kunststoffe sind dem Fachmann an sich bekannt. Nachstehend seien einige bevorzugte Kunststoffarten etwas näher erläutert.

#### 1. Polycarbonate und Polyester

**[0012]** Allgemein werden Polyester A) auf Basis von aromatischen Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

**[0013]** Als eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylenterephthalate zu nennen, welche insbesondere 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil aufweisen.

**[0014]** Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylgruppen

wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

**[0015]** Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

**[0016]** Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

**[0017]** Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

**[0018]** Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind PET und/oder PBT, welche bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 2-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.

**[0019]** Die Viskositätszahl der Polyester (A) liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 220, vorzugsweise von 80 bis 160 (gemessen in einer 0,5 Gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C) gemäß ISO 1628).

**[0020]** Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylendgruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylendgruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. Potentiometrie) bestimmt.

**[0021]** Insbesondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus Polyestern, welche verschieden von PBT sind, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET) und/oder Polycarbonat. Der Anteil z.B. des Polyethylenterephthalates und/oder des Polycarbonates beträgt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A).

**[0022]** Weiterhin ist es vorteilhaft PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) gegebenenfalls in Mischung mit Polyalkylenterephthalaten wie PBT einzusetzen.

**[0023]** Unter Rezyklaten versteht man im allgemeinen:

- 1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z.B. Angüsse bei der Spritzgussverarbeitung, Anfahware bei der Spritzgussverarbeitung oder Extrusion oder Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.
- 2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.

**[0024]** Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate nach der Auftrennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.

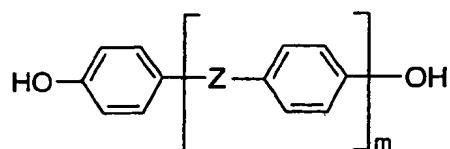
**[0025]** Sowohl granuliert als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 6 mm, vorzugsweise kleiner 5 mm betragen sollte.

**[0026]** Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,7, insbesondere 0,2 bis 0,6 %.

**[0027]** Als weitere Gruppe sind voll aromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.

**[0028]** Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80 % Terephthalsäure mit 20 % Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

**[0029]** Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel



in der Z eine Alkyl- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 bis 2 hat. Die Verbindungen können an den Phenylengruppen auch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen.

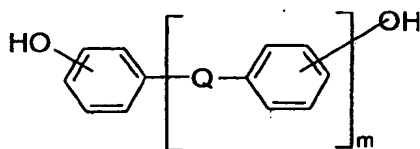
**[0030]** Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise  
 Dihydroxydiphenyl,  
 Di-(hydroxyphenyl)alkan,  
 Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,  
 Di-(hydroxyphenyl)sulfid,  
 Di-(hydroxyphenyl)ether,  
 Di-(hydroxyphenyl)keton,  
 Di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,  
 α,α'-Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,  
 Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol  
 Resorcin und  
 Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte Derivate genannt.

**[0031]** Von diesen werden  
 4,4'-Dihydroxydiphenyl,  
 2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan  
 α,α'-Di-(4'-hydroxyphenyl)-p-täusopropylbenzol,  
 2,2-Di-(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und  
 2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,  
 sowie insbesondere  
 2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan  
 2,2-Di(3',5'-dichlordihydroxyphenyl)propan,  
 1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,  
 3,4'-Dihydroxybenzophenon,  
 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und  
 2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan  
 oder deren Mischungen bevorzugt.

**[0032]** Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylenterephthalaten und vollaromatischen Polyestern und/oder Polycarbonaten einsetzen. Diese enthalten im allgemeinen 20 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 96 Gew.-% des Polyalkylenterephthalates und 2 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 50 Gew.-% des vollaromatischen Polyesters und/oder des Polycarbonates.

**[0033]** Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymere wie Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US-A 3 651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte erhältlich, z.B. Hytrel® (DuPont).

**[0034]** Weiterhin bevorzugt werden als Komponente A) halogenfreie Polycarbonate eingesetzt. Geeignete halogenfreie Polycarbonate sind beispielsweise solche auf Basis von Diphenolen der allgemeinen Formel



worin Q eine Einfachbindung, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen-, eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkyliden-, eine C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkylidengruppe, eine C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylengruppe sowie -O-, -S- oder -SO<sub>2</sub>- bedeutet und m eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist.

**[0035]** Die Diphenole können an den Phenylresten auch Substituenten haben wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxy.

**[0036]** Bevorzugte Diphenole der Formel sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, sowie 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

**[0037]** Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Komponente A geeignet, bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolymerisat die Copolycarbonate von Bisphenol A.

**[0038]** Die geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

**[0039]** Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten  $\eta_{rel}$  von 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,25 bis 1,40 aufweisen. Dies entspricht mittleren Molekulargewichten  $M_w$  (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000.

**[0040]** Die Diphenole der allgemeinen Formel sind an sich bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

**[0041]** Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird. (Bezüglich polydiorganosiloxanhaltigen Polycarbonaten siehe beispielsweise DE-OS 33 34 782).

**[0042]** Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-t-Butylphenol aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)-phenol, gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie p-Nonylphenol, 3,5-di-t-Butylphenol, p-t-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-dimethyl-heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

**[0043]** Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen, halogenfreien Kettenabbrechern und gegebenenfalls halogenfreien Verzweigern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus der Herstellung der Polycarbonate mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren, nicht als halogenhaltig im Sinne der Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne vorliegender Erfindung.

**[0044]** Als weitere geeignete Komponenten A) seien amorphe Polyestercarbonate genannt, wobei Phosgen gegen aromatische Dicarbonsäureeinheiten wie Isophthalsäure und/oder Terephthalsäureeinheiten, bei der Herstellung ersetzt wurde. Für nähere Einzelheiten sei an dieser Stelle auf die EP-A 711 810 verwiesen.

**[0045]** Weitere geeignete Copolycarbonate mit Cycloalkylresten als Monomereinheiten sind in der EP-A 365 916 beschrieben.

**[0046]** Weiterhin kann Bisphenol A durch Bisphenol TMC ersetzt werden. Derartige Polycarbonate sind unter dem Warenzeichen APEC HT® der Firma Bayer erhältlich.

## 2. Vinylaromatische Polymere

**[0047]** Das Molekulargewicht dieser an sich bekannten und im Handel erhältlichen Polymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 1.500 bis 2.000.000, vorzugsweise im Bereich von 70.000 bis 1.000.000.

**[0048]** Nur stellvertretend seien hier vinylaromatische Polymere aus Styrol, Chlorstyrol, *a*-Methylstyrol und *p*-Methylstyrol genannt; in untergeordneten Anteilen (vorzugsweise nicht mehr als 20, insbesondere nicht mehr als 8 Gew.-%), können auch Comonomere wie (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäureester am Aufbau beteiligt sein. Besonders bevorzugte vinylaromatische Polymere sind Polystyrol und schlagzäh modifiziertes Polystyrol. Es versteht sich, dass auch Mischungen dieser Polymeren eingesetzt werden können. Die Herstellung erfolgt vorzugsweise nach dem in der EP-A-302 485 beschriebenen Verfahren.

**[0049]** Bevorzugte ASA-Polymerisate sind aufgebaut aus einer Weich- oder Kautschukphase aus einem Ppropfpolymerisat aus:

$A_1$  50 bis 90 Gew.-% einer Ppropfgrundlage auf Basis von

$A_{11}$  95 bis 99,9 Gew.-% eines  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkylacrylats und

$A_{12}$  0,1 bis 5 Gew.-% eines difunktionellen Monomeren mit zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen, und

$A_2$  10 bis 50 Gew.-% einer Ppropfaufgabe aus

$A_{21}$  20 bis 50 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen, und

$A_{22}$  10 bis 80 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäureestern oder Methacrylsäureestern oder deren Mischungen,

in Mischung mit einer Hartmatrix auf Basis eines SAN-Copolymeren  $A_3$ ) aus:

$A_{31}$  50 bis 90, vorzugsweise 55 bis 90 und insbesondere 65 bis 85 Gew.-% Styrol und/oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I und

$A_{32}$  10 bis 50, vorzugsweise 10 bis 45 und insbesondere 15 bis 35 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril.

**[0050]** Bei der Komponente  $A_1$ ) handelt es sich um ein Elastomeres, welches eine Glasübergangstemperatur von unter  $-20$ , insbesondere unter  $-30^\circ\text{C}$  aufweist.

**[0051]** Für die Herstellung des Elastomeren werden als Hauptmonomere  $A_{11}$ ) Ester der Acrylsäure mit 2 bis 10 C-Atomen, insbesondere 4 bis 8 C-Atomen eingesetzt. Als besonders bevorzugte Monomere seien hier tert., iso- und n-Butylacrylat sowie 2-Ethylhexylacrylat genannt, von denen die beiden letztgenannten besonders bevorzugt werden.

**[0052]** Neben diesen Estern der Acrylsäure werden 0,1 bis 5, insbesondere 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht  $A_{11} + A_{12}$  eines polyfunktionellen Monomeren mit mindestens zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen eingesetzt. Von diesen werden difunktionelle Verbindungen, d.h. mit zwei nicht konjugierten Doppelbindungen bevorzugt verwendet. Beispielsweise seien hier Divinylbenzol, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tricyclodecenylnacrylat und Dihydrodicyclopentadienylnacrylat genannt, von denen die beiden letzten besonders bevorzugt werden.

**[0053]** Verfahren zur Herstellung der Ppropfgrundlage  $A_1$  sind an sich bekannt und z.B. in der DE-B 1 260 135 beschrieben. Entsprechende Produkte sind auch kommerziell im Handel erhältlich.

**[0054]** Als besonders vorteilhaft hat sich in einigen Fällen die Herstellung durch Emulsionspolymerisation erwiesen.

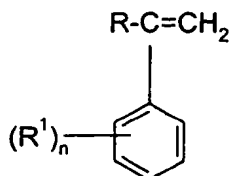
**[0055]** Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators werden vorzugsweise so gewählt, dass der Latex des Acrylsäureesters, der zumindest teilweise vernetzt ist, eine mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel  $d_{50}$ ) im Bereich von etwa 200 bis 700, insbesondere von 250 bis 600 nm aufweist. Vorzugsweise hat der Latex eine enge Teilchengrößenverteilung, d.h. der Quotient

$$Q = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

ist vorzugsweise kleiner als 0,5, insbesondere kleiner als 0,35.

**[0056]** Der Anteil der Pfropfgrundlage  $A_1$  am Pfropfpolymerisat  $A_1 + A_2$  beträgt 50 bis 90, vorzugsweise 55 bis 85 und insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von  $A_1 + A_2$ .

**[0057]** Auf die Pfropfgrundlage  $A_1$  ist eine Pfropfhülle  $A_2$  aufgepfropft, die durch Copolymerisation von  $A_{21}$  20 bis 90, vorzugsweise 30 bis 90 und insbesondere 30 bis 80 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel



wobei R Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen, Wasserstoffatome oder Halogenatome und  $R^1$  Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen oder Halogenatome darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, und  $A_{22}$  10 bis 80, vorzugsweise 10 bis 70 und insbesondere 20 bis 70 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäureestern oder Methacrylsäureestern oder deren Mischungen erhältlich ist.

**[0058]** Beispiele für substituierte Styrole sind *a*-Methylstyrol, *p*-Methylstyrol, *p*-Chlorstyrol und *p*-Chlor-*a*-Methylstyrol, wovon Styrol und *a*-Methylstyrol bevorzugt werden.

**[0059]** Bevorzugte Acryl- bzw. Methacrylsäureester sind solche, deren Homopolymere bzw. Copolymerisate mit den anderen Monomeren der Komponente  $A_{22}$ ) Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C aufweisen; prinzipiell können jedoch auch andere Acrylsäureester eingesetzt werden, vorzugsweise in solchen Mengen, so dass sich insgesamt für die Komponente  $A_2$  eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  oberhalb 20°C ergibt.

**[0060]** Besonders bevorzugt werden Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit  $C_1$ - $C_8$ -Alkoholen und Epoxygruppen enthaltende Ester wie Glycidylacrylat bzw. Glycidylmethacrylat. Als ganz besonders bevorzugte Beispiele seien Methylmethacrylat, *t*-Butylmethacrylat, Glycidylmethacrylat und *n*-Butylacrylat genannt, wobei letzterer aufgrund seiner Eigenschaft, Polymerisate mit sehr niedriger  $T_g$  zu bilden, vorzugsweise in nicht zu hohem Anteil eingesetzt wird.

**[0061]** Die Pfropfhülle ( $A_2$ ) kann in einem oder in mehreren, z.B. zwei oder drei, Verfahrensschritten hergestellt werden, die Bruttozusammensetzung bleibt davon unberührt.

**[0062]** Vorzugsweise wird die Pfropfhülle in Emulsion hergestellt, wie dies z.B. in der DE-PS 12 60 135, DE-OS 32 27 555, DE-OS 31 49 357 und DE-OS 34 14 118 beschrieben ist.

**[0063]** Je nach den gewählten Bedingungen entsteht bei der Pfropfmischpolymerisation ein bestimmter Anteil an freien Copolymerisaten von Styrol bzw. substituierten Styrolderivaten und (Meth)Acrylnitril bzw. (Meth)Acrylsäureestern.

**[0064]** Das Pfropfmischpolymerisat  $A_1 + A_2$  weist im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße von 100 bis 1.000 nm, im besonderen von 200 bis 700 nm, ( $d_{50}$ -Gewichtsmittelwert) auf. Die Bedingungen bei der Herstellung des Elastomeren ( $D_1$ ) und bei der Pfropfung werden daher vorzugsweise so gewählt, dass Teilchengrößen in diesem Bereich resultieren. Maßnahmen hierzu sind bekannt und z.B. in der DE-PS 1 260 135 und der DE-OS 28 26 925 sowie in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 9 (1965), S. 2929 bis 2938 beschrieben. Die Teilchenvergrößerung des Latex des Elastomeren kann z.B. mittels Agglomeration bewerkstelligt werden.

**[0065]** Zum Pfropfpolymerisat ( $A_1 + A_2$ ) zählen im Rahmen dieser Erfindung auch die bei der Pfropfmischpolymerisation zur Herstellung der Komponente  $A_2$ ) entstehenden freien, nicht gepfropften Homo- und Copolymerisate.

**[0066]** Nachstehend seien einige bevorzugte Pfropfpolymerisate angeführt:

- 1: 60 Gew.-% Pfropfgrundlage  $A_1$  aus  $A_{11}$  98 Gew.-% *n*-Butylacrylat und  $A_{12}$  2 Gew.-% Dihydrodicyclopentadienylacrylat und 40 Gew.-% Pfropfhülle  $A_2$  aus  $A_{21}$  75 Gew.-% Styrol und  $A_{22}$  25 Gew.-% Acrylnitril
- 2: Pfropfgrundlage wie bei 1 mit 5 Gew.-% einer ersten Pfropfhülle aus Styrol und

35 Gew.-% einer zweiten Pfropfstufe aus

A<sub>21</sub> 75 Gew.-% Styrol und

A<sub>22</sub> 25 Gew.-% Acrylnitril

3: Pfropfgrundlage wie bei 1 mit 13 Gew.-% einer ersten Pfropfstufe aus Styrol und 27 Gew.-% einer zweiten Pfropfstufe aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 3:1

**[0067]** Die als Komponente A<sub>3</sub>) enthaltenen Produkte können z.B. nach dem in den DE-AS 10 01 001 und DE-AS 10 03 436 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Auch im Handel sind solche Copolymere erhältlich. Vorzugsweise liegt der durch Lichtstreuung bestimmte Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts im Bereich von 50.000 bis 500.000, insbesondere von 100.000 bis 250.000.

**[0068]** Das Gewichtsverhältnis von (A<sub>1</sub> + A<sub>2</sub>):A<sub>3</sub> liegt im Bereich von 1:2,5 bis 2,5:1, vorzugsweise von 1:2 bis 2:1 und insbesondere von 1:1,5 bis 1,5:1.

**[0069]** Geeignete SAN-Polymere als Komponente A) sind vorstehend (siehe A<sub>31</sub> und A<sub>32</sub>) beschrieben.

**[0070]** Die Viskositätszahl der SAN-Polymerisate, gemessen gemäß DIN 53 727 als 0,5 Gew.-%ige Lösung in Dimethylformamid bei 23°C liegt im allgemeinen im Bereich von 40 bis 100, vorzugsweise 50 bis 80 ml/g.

**[0071]** ABS-Polymere als Polymer (A) in den erfindungsgemäßen mehrphasigen Polymermischungen weisen den gleichen Aufbau wie vorstehend für ASA-Polymere beschrieben auf. Anstelle des Acrylatkautschukes A<sub>1</sub>) der Pfropfgrundlage beim ASA-Polymer werden üblicherweise konjugierte Diene, eingesetzt, so dass sich für die Pfropfgrundlage A<sub>4</sub> vorzugsweise folgende Zusammensetzung ergibt:

A<sub>41</sub> 70 bis 100 Gew.-% eines konjugierten Diens und

A<sub>42</sub> 0 bis 30 Gew.-% eines difunktionellen Monomeren mit zwei olefinischen nichtkonjugierten Doppelbindungen

**[0072]** Pfropfaufgabe A<sub>2</sub> und die Hartmatrix des SAN-Copolymeren A<sub>3</sub>) bleiben in der Zusammensetzung unverändert. Derartige Produkte sind im Handel erhältlich. Die Herstellverfahren sind dem Fachmann bekannt, so dass sich weitere Angaben hierzu erübrigen.

**[0073]** Das Gewichtsverhältnis von (A<sub>4</sub> + A<sub>2</sub>):A<sub>3</sub> liegt im Bereich von 3:1 bis 1:3, vorzugsweise von 2:1 bis 1:2.

**[0074]** Besonders bevorzugte Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus:

A<sub>1</sub>) 10 bis 90 Gew.-% eines Polybutylenterephthalates

A<sub>2</sub>) 0 bis 40 Gew.-% eines Polyethylenterephthalates

A<sub>3</sub>) 1 bis 40 Gew.-% eines ASA- oder ABS-Polymeren oder deren Mischungen

**[0075]** Derartige Produkte sind unter dem Warenzeichen Ultradur® S (ehemals Ultrablend® S) von der BASF Aktiengesellschaft erhältlich.

**[0076]** Weitere bevorzugte Zusammensetzungen der Komponente A) enthalten

A<sub>1</sub>) 10 bis 90 Gew.-% eines Polycarbonates

A<sub>2</sub>) 0 bis 40 Gew.-% eines Polyesters, vorzugsweise Polybutylenterephthalat,

A<sub>3</sub>) 1 bis 40 Gew.-% eines ASA- oder ABS-Polymeren oder deren Mischungen.

**[0077]** Derartige Produkte sind unter dem Warenzeichen Terblend® der BASF AG erhältlich.

### 3. Polyamide

**[0078]** Die Polyamide der erfindungsgemäßen Formmassen weisen im allgemeinen eine Viskositätszahl von 90 bis 350, vorzugsweise 110 bis 240 ml/g auf bestimmt in einer 0,5 Gew.-%-igen Lösung in 96 Gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C auf gemäß ISO 307.

**[0079]** Halbkristalline oder amorphe Harze mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) von mindestens 5.000, wie sie z.B. in den amerikanischen Patentschriften 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 und 3 393 210 beschrieben werden, sind bevorzugt.

**[0080]** Beispiele hierfür sind Polyamide, die sich von Lactamen mit 7 bis 13 Ringgliedern ableiten, wie Poly-



caprolactam, Polycapryllactam und Polylaurinlactam sowie Polyamide, die durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Diaminen erhalten werden.

**[0081]** Als Dicarbonsäuren sind Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und aromatische Dicarbonsäuren einsetzbar. Hier seien nur Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und Terephthal- und/oder Isophthalsäure als Säuren genannt.

**[0082]** Als Diamine eignen sich besonders Alkandiamine mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie m-Xylylendiamin, Di-(4-aminophenyl)methan, Di-(4-aminocyclohexyl)-methan, 2,2-Di-(4-aminophenyl)-propan oder 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)-propan.

**[0083]** Bevorzugte Polyamide sind Polyhexamethylenadipinsäureamid, Polyhexamethylensebacinsäureamid und Polycaprolactam sowie Copolyamide 6/66, insbesondere mit einem Anteil von 5 bis 95 Gew.-% an Caprolactam-Einheiten.

**[0084]** Außerdem seien auch noch Polyamide erwähnt, die z.B. durch Kondensation von 1,4-Diaminobutan mit Adipinsäure unter erhöhter Temperatur erhältlich sind (Polyamid-4,6). Herstellungsverfahren für Polyamide dieser Struktur sind z.B. in den EP-A 38 094, EP-A 38 582 und EP-A 39 524 beschrieben.

**[0085]** Weiterhin sind Polyamide, die durch Copolymerisation zweier oder mehrerer der vorgenannten Monomeren erhältlich sind, oder Mischungen mehrerer Polyamide geeignet, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

**[0086]** Weiterhin haben sich solche teilaromatischen Copolyamide wie PA 6/6T und PA 66/6T als besonders vorteilhaft erwiesen, deren Triamingehalt weniger als 0,5, vorzugsweise weniger als 0,3 Gew.-% beträgt (siehe EP-A 299 444).

**[0087]** Die Herstellung der bevorzugten teilaromatischen Copolyamide mit niedrigem Triamingehalt kann nach den in den EP-A 129 195 und 129 196 beschriebenen Verfahren erfolgen.

#### 4. Thermoplastische Polyurethane

**[0088]** Als weitere geeignete Thermoplaste seien thermoplastische Polyurethane (TPU) genannt, wie sie beispielsweise in der EP-A 115 846 und EP-A 115 847 sowie EP-A 117 664 beschrieben sind.

#### 5. Weitere Thermoplaste

**[0089]** Als weitere geeignete Polymere seien Polyphenylether, Polyolefine wie Polyethylen- und/oder Polypropylenhomo- oder copolymerisate genannt, sowie Polyketone, Polyarylenether (sog. HT-Thermoplaste), insbesondere Polyethersulfone, Polyvinylchloride, Poly(meth)acrylate sowie Mischungen (Blends) aus allen vorstehend aufgeführten Thermoplasten genannt.

**[0090]** Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,01 bis 50, vorzugsweise 0,05 bis 20 und insbesondere 1 bis 10 Gew.-% eines sphärischen, organisch modifizierten Nanofüllstoffes.

**[0091]** Unter einem „sphärischen“ Füllstoff versteht man (ein Unterschied zu den Schichtsilikaten) Füllstoffe mit einem Hohlvolumen, welches bestenfalls in Form einer idealen Kugel vorliegt (d.h. Partikel mit einer dreidimensionalen Struktur).

**[0092]** Entsprechend bevorzugt sind Aspektverhältnisse (L/D, d.h. Länge zu Durchmesser) von 15:1, vorzugsweise 10:1 und insbesondere 2:1.

**[0093]** Die mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert) beträgt vorteilhaft von 2 bis 250, insbesondere von 10 bis 200 nm und ganz besonders bevorzugt von 15 bis 170 nm.

**[0094]** Die Teilchengrößenbestimmung und Verteilung erfolgt üblicherweise durch dynamische Lichtstreuung, Ultrazentrifuge oder Feldflussfraktionierung, und das Aspektverhältnis durch Kombination der obigen Methoden mit Transmissions- oder Rasterelektronen-Mikroskopie.

**[0095]** Bei den als Ausgangsstoff einzusetzenden agglomerierten Nanopulvern handelt es sich insbesondere

um oxidische oder nitridische Verbindungen, welche flammpyrolytisch oder durch Fällern hergestellt wurden. Aber auch agglomerierte Nanofüllstoffe auf anderer Basis, wie z.B. Bariumsulfat oder Bariumtitanat sind geeignet. Bevorzugt werden Oxide eingesetzt und besonders bevorzugt flammpyrolytisch hergestelltes Siliciumdioxid.

**[0096]** Die organische Modifikation der Oberfläche erfolgt vorzugsweise in einem Lösemittel durch Behandeln mit einem Siloxan, Chlorsilan, Silazan, Titanat oder Zirconat oder deren Mischungen. Diese haben bevorzugt die allgemeinen Formeln  $\text{Si}(\text{OR}')_n\text{R}_{4-n}$ ,  $\text{SiCl}_n\text{R}_{4-n}$ ,  $(\text{R}_m\text{R}''_{m-3}\text{Si})_2\text{NH}$ ,  $\text{Ti}(\text{OR}')_n\text{R}_{4-n}$  und  $\text{Zr}(\text{OR}')_n\text{R}_{4-n}$ ,

wobei

$\text{R}', \text{R}''$  gleiche oder verschiedene Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen,

$\text{R}$  ein ungesättigter oder gesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 150, vorzugsweise 1 bis 50 C-Atomen, welcher mindestens eine Epoxy-, Hydroxyl-, Amino-, Carboxyl-, (Meth)acrylat-, Isocyanat-, Thiol-, Glycidyl- oder aromatische Gruppe mit 5 bis 20 C-Atomen bevorzugt 6 bis 10 C-Atome trägt,

$m$  1,2 oder 3 und

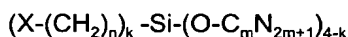
$n$  1,2 oder 3

bedeuten.

**[0097]** Bei der über den Sauerstoff gebundenen Gruppe  $\text{R}'$  handelt es sich ebenso wie bei  $\text{R}''$  um eine beliebige organische Gruppe, bevorzugt eine Alkylgruppe und besonders bevorzugt Methyl, Ethyl oder Isopropyl. Diese Gruppen werden während der organischen Modifizierung in Form des Alkohols abgespalten. Im Fall der Modifizierung mit dem Silazan wird Ammoniak abgespalten und im Falle der Chlorsilane Salzsäure. Der gebildete Alkohol, die Salzsäure oder das Ammoniak ist in dem in den Folgeschritten hergestellten Nanokomposit nicht mehr enthalten.

**[0098]** Die funktionelle Gruppe  $\text{R}$  ist bevorzugt eine beliebige organische Gruppe und direkt über ein Kohlenwasserstoffatom an das Silicium, Titan oder Zirkonium gebunden. Wenn  $n$  oder  $m$  1 oder 2 ist, können die Gruppen  $\text{R}$  gleich oder verschieden sein.  $\text{R}$  wird so ausgewählt, dass die Gruppe mit dem zur Herstellung des Nanokomposits verwendeten Monomeren bzw. Polymeren chemisch reagieren kann oder eine hohe Affinität hierzu hat.

**[0099]** Insbesondere für Polyamide, Polyester und Polycarbonate sind geeignete Silanverbindungen solche der allgemeinen Formel



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

$x$   $\text{NH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ -,  $\text{HO}$ -, Benzyl-, Vinyl-, Phenyl

$n$  eine ganze Zahl von 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 4

$m$  eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2

$k$  eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

**[0100]** Besonders bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent  $\text{X}$  eine Glycidylgruppe enthalten, sowie Phenyltriethoxysilan und Phenyltrimethoxysilan sowie auch silan-funktionalisierte Polymere (z.B. silanterminiertes Polystyrol oder PMMA).

**[0101]** Für die Herstellung von Nanokomposit auf der Basis von Acrylaten oder Methacrylaten enthält  $\text{R}$  bevorzugt eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe und ist besonders bevorzugt  $-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$  mit  $n=1$  bis 12 und  $-(\text{CH}_2)_3-\text{OC}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ .

**[0102]** Für die Herstellung von Nanokomposit auf der Basis von Epoxiden enthält  $\text{R}$  bevorzugt eine Epoxidgruppe oder eine Amino-, Carbonsäure-, Thiol- oder Alkoholgruppe die mit einer Epoxidgruppe reagieren können. Besonders bevorzugt ist  $\text{R}$  2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl, 3-Glycidoxypropyl, 3-Aminopropyl und 3-Mercaptoethyl.

**[0103]** Bei der Herstellung von Nanokompositen auf der Basis ungesättigter Polyester oder styrolhaltiger Harze enthält  $\text{R}$  bevorzugt eine reaktive Doppelbindung. Besonders bevorzugt ist  $\text{R}$  bei dieser Anwendung Vinyl- oder Styryl oder enthält eine Vinyl- oder Styrylgruppe.

**[0104]** Zur Herstellung von Nanokomposit auf der Basis von Urethanen, Polyharnstoffen oder anderen auf

Isocyanaten basierenden Polymersystemen enthält R bevorzugt eine Isocyanat-, Amino-, Alkohol-, Thiol- oder Carbonsäuregruppe. Besonders bevorzugt ist R in diesem Fall 3-Isocyanatopropyl-, 3-Aminopropyl und 3-Mercaptopropyl.

**[0105]** Die erfindungsgemäßen organisch modifizierten Nanofüllstoffe können bei der Herstellung der Nanokomposits alleine oder als Kombination stofflich unterschiedlicher Nanofüllstoffe oder unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung eingesetzt werden. Um besonders hohe Füllgrade erreichen zu können, empfiehlt es sich Nanofüllstoffe unterschiedlicher Teilchengrößenverteilung zu kombinieren und gegebenenfalls sogar Mikrofüllstoffe zuzusetzen.

**[0106]** Bei dem Lösemittel in dem die Modifikation der Nanofüllstoffe vorzugsweise durchgeführt wird, handelt es sich bevorzugt um ein polar aprotisches Lösemittel und besonders bevorzugt um Aceton, Butanon, Essigsäureethylester, Methylisobutylketon, Tetrahydrofuran und Diisopropylether.

**[0107]** Zur Beschleunigung der organischen Modifikation der Nanofüllstoffe in dem organischen Lösemittel kann eine Säure, z.B. Salzsäure, als Katalysator zugegeben werden. In jedem Fall müssen katalytische Mengen Wasser, bevorzugt zwischen 0,1 % und 5 %, anwesend sein, um die Modifikation durchzuführen. Dieses Wasser ist an den Oberflächen der als Ausgangsstoff verwendeten agglomerierten Nanofüllstoffe oftmals bereits als Adsorbat vorhanden. Zur Unterstützung der Reaktion kann weiteres Wasser, z.B. auch in Form einer verdünnten Säure zugegeben werden.

**[0108]** Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung ist die Modifikation der Oberfläche der Nanofüllstoffe mit Farbstoffen. In diesem Fall ist die Gruppe R des zur Modifikation verwendeten Siloxans, Titanats oder Zircosats ein Farbstoff oder kann mit einem Farbstoff reagieren. Die Anbindung des Farbstoffes an die Oberfläche des Nanofüllstoffes kann sowohl über eine kovalente Bindung als auch über eine ionische Bindung erfolgen. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die Kunststoffbauteile, die die mit Farbstoffen modifizierten Nanofüllstoffe enthalten eine bessere Ausbleichbeständigkeit haben als die Kunststoffbauteile, die die gleichen Farbstoffe ohne Anbindung an die Nanofüllstoffe enthalten. Auf diese Art und Weise gelingt es ausbleichbeständig gefärbte transparente polymere Materialien zur Verfügung zu stellen.

**[0109]** Um den Zerfall der Agglomerate bei der organischen Modifizierung in dem organischen Lösemittel zu beschleunigen, kann vor oder während der Modifizierung ein zusätzlicher mechanischer Energieeintrag mit den üblichen Methoden erfolgen. Dies kann z.B. durch Ultraschall, einen Hochgeschwindigkeitsrührer, einem Dissolver, eine Perlmühle oder einen Rotor-Stator-Mischer erfolgen.

**[0110]** Bevorzugt wird der organisch modifizierte Nanofüllstoff von dem Lösemittel befreit und als trockenes Pulver weiter verarbeitet.

**[0111]** Erfindungsgemäß lassen sich mit Nanofüllstoffen modifizierte Polymerdispersionen herstellen. Dies erfolgt durch Einarbeiten der erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten Nanofüllstoffe in das den Polymerdispersionen zugrunde liegende Monomer, anschließendes Dispergieren dieser Monomer/Nanofüllstoffmischung in Wasser unter Zusatz eines Tensids und gegebenenfalls daran anschließende Dispersions- oder Emulsionspolymerisation.

**[0112]** Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 60, insbesondere bis zu 50 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten, welche verschieden von B) sind.

**[0113]** Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 3 und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen enthalten.

**[0114]** Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

**[0115]** Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

[0116] Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethyldiamin, Di(6-Aminoheptyl)amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethyldiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitrat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittristearat.

[0117] Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder Ester mit Amiden in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

[0118] Weitere übliche Zusatzstoffe C) sind beispielsweise in Mengen bis zu 40, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% kautschukelastische Polymerisate (oft auch als Schlagzähmodifizier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet).

[0119] Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

[0120] Derartige Polymere werden z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961). Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.

[0121] Im folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomere vorgestellt.

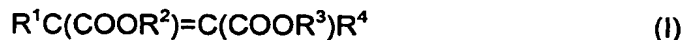
[0122] Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.

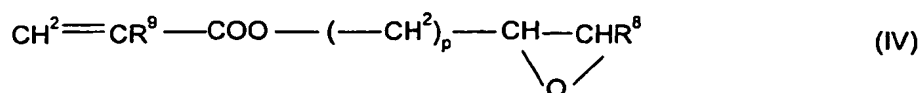
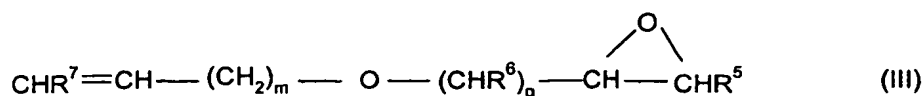
[0123] EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

[0124] Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclobiene wie 3-Methyltricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethyliden-2-norbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

[0125] EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepfropft sein. Hier seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate, z.B. Glycidyl(meth)acrylat, sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

[0126] Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des Ethylens mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder den Estern dieser Säuren. Zusätzlich können die Kautschuke noch Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser Säuren, z.B. Ester und Anhydride, und/oder Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Dicarbonsäurederivate bzw. Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe von Dicarbonsäure- bzw. Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln I oder II oder III oder IV zum Monomerengemisch in den Kautschuk eingebaut





wobei  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^9$  Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und  $m$  eine ganze Zahl von 0 bis 20,  $g$  eine ganze Zahl von 0 bis 10 und  $p$  eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist

**[0127]** Vorzugsweise bedeuten die Reste  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^9$  Wasserstoff, wobei  $m$  für 0 oder 1 und  $g$  für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

**[0128]** Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II und IV sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Epoxygruppen-enhaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und die Ester mit tertiären Alkoholen, wie t-Butylacrylat. Letztere weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen in ihrem Verhalten aber den freien Säuren nahe und werden deshalb als Monomere mit latenten Carboxylgruppen bezeichnet.

**[0129]** Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 0,1 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren und/oder Methacrylsäure und/oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.

**[0130]** Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

50 bis 98,	insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen,
0,1 bis 40,	insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, und
1 bis 45,	insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

**[0131]** Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

**[0132]** Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

**[0133]** Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

**[0134]** Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z.B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalysatoren sind an sich bekannt.

**[0135]** Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem Schalen Aufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

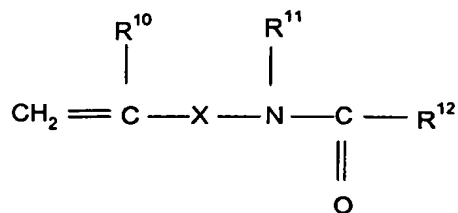
**[0136]** Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinylethern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

**[0137]** Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur von unter  $0^\circ\text{C}$ ) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zweischaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase

bestehen.

**[0138]** Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

**[0139]** In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z.B. Epoxy-, Carboxyl-, latente Carboxyl-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel



eingeführt werden können, wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

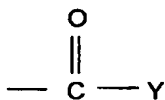
R<sup>10</sup> Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe,

R<sup>11</sup> Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,

R<sup>12</sup> Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl-, eine C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylgruppe oder -OR<sup>13</sup>

R<sup>13</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl- oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,

X eine chemische Bindung, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylen- oder C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylengruppe oder



Y O-Z oder NH-Z und

Z eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylen- oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylengruppe.

**[0140]** Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Pfropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

**[0141]** Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)-ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)-methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

**[0142]** Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

**[0143]** Ferner können auch sogenannten pfropfvernetzende Monomere (graft-linking monomers) verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepfropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Pfropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindungen, d.h. die aufgepfropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Pfropfgrundlage verknüpft.

**[0144]** Beispiele für solche pfropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmalat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Da-

neben gibt es eine Vielzahl weiterer geeigneter pfropfvernetzender Monomere; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

**[0145]** Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an dem schlagzäh modifizierenden Polymer bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das schlagzäh modifizierende Polymere.

**[0146]** Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Pfropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

Typ	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
I	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat
II	wie I aber unter Mitverwendung von Vernetzern	wie I
III	wie I oder II	n-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, Buta-1,3-dien, Isopren, Ethylhexylacrylat
IV	wie I oder II	wie I oder III aber unter Mitverwendung von Monomeren mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben
V	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder deren Mischungen	erste Hülle aus Monomeren wie unter I und II für den Kern beschrieben zweite
		Hülle wie unter I oder IV für die Hülle beschrieben

**[0147]** Diese Pfropfpolymerisate, insbesondere ABS- und/oder ASA-Polymere in Mengen bis zu 40 Gew.-%, werden vorzugsweise zur Schlagzähmodifizierung von PBT, gegebenenfalls in Mischung mit bis zu 40 Gew.-% Polyethylenterephthalat eingesetzt. Entsprechende Blend-Produkte sind unter dem Warenzeichen Ultradur®S (ehemals Ultrablend®S der BASF AG) erhältlich.

**[0148]** Anstelle von Pfropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d.h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

**[0149]** Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerisate sind n-Butylacrylat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidylacrylat- oder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere, Pfropfpolymerisate mit einem inneren Kern aus n-Butylacrylat oder auf Butadienbasis und einer äußeren Hülle aus den vorstehend genannten Copolymeren und Copolymere von Ethylen mit Comonomeren, die reaktive Gruppen liefern.

**[0150]** Die beschriebenen Elastomere können auch nach anderen üblichen Verfahren, z.B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

**[0151]** Siliconkautschuke, wie in der DE-A 37 25 576, der EP-A 235 690, der DE-A 38 00 603 und der EP-A 319 290 beschrieben, sind ebenfalls bevorzugt.

**[0152]** Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

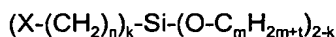
**[0153]** Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe C) seien Kohlenstoffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Asbest, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 40

% eingesetzt werden.


**[0154]** Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstoffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

**[0155]** Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

**[0156]** Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

x NH<sub>2</sub>-, , HO-, n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4

m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2

k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

**[0157]** Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

**[0158]** Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew.-% (bezogen auf C) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

**[0159]** Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

**[0160]** Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D-(Länge Durchmesser)-Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

**[0161]** Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide genannt sowie zusätzlich plättchen- oder nadelförmige Nanofüllstoffe bevorzugt in Mengen zwischen 0,1 und 10%. Bevorzugt werden hierfür Böhmit, Bentonit, Montmorillonit, Vermiculit, Hektorit und Laponit eingesetzt. Um eine gute Verträglichkeit der plättchenförmigen Nanofüllstoffe mit dem organischen Bindemittel zu erhalten, werden die plättchenförmigen Nanofüllstoffe nach dem Stand der Technik organisch modifiziert. Der Zusatz der plättchen- oder nadelförmigen Nanofüllstoffe zu den erfindungsgemäßen Nanokompositen führt zu einer weiteren Steigerung der mechanischen Festigkeit.

**[0162]** Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen übliche Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichmacher usw. enthalten.

**[0163]** Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermoplastischen Formmassen genannt.

**[0164]** Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

**[0165]** Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

**[0166]** Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevor-



zugt Talkum eingesetzt werden.

**[0167]** Weitere Gleit- und Entformungsmittel werden üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt. Es sind bevorzugt langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) oder Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, gesättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen) sowie Ca- oder Na-Montanat sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

**[0168]** Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

**[0169]** Die erfindungsgemäßen Formmassen können noch 0 bis 2 Gew.-% fluorhaltige Ethylenpolymerisate enthalten. Hierbei handelt es sich um Polymerisate des Ethylens mit einem Fluorgehalt von 55 bis 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%.

**[0170]** Beispiele hierfür sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylenhexafluorpropylen-Copolymere oder Tetrafluorethylen-Copolymerisate mit kleineren Anteilen (in der Regel bis zu 50 Gew.-%) copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomere. Diese werden z.B. von Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, Seite 484 bis 494 und von Wall in "Fluorpolymers" (Wiley Interscience, 1972) beschrieben.

**[0171]** Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerisate liegen homogen verteilt in den Formmassen vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße  $d_{50}$  (Zahlenmittelwert) im Bereich von 0,05 bis 10  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$  auf. Diese geringen Teilchengrößen lassen sich besonders bevorzugt durch Verwendung von wäßrigen Dispersionen von fluorhaltigen Ethylenpolymerisaten und deren Einarbeitung in eine Polyesterschmelze erzielen.

**[0172]** Die erfindungsgemäßen Formmassen erhält man bevorzugt, indem man agglomerierte Nanofüllstoffe in einem organischen Lösemittel an der Oberfläche mit einem Siloxan, Chlorsilan, Silazan, Titanat oder Zirconat organisch modifiziert und anschließend mit einem Polymeren A) mischt.

**[0173]** Dabei kann vorteilhafterweise die Komponente B) in Form einer Dispersion mit dem organischen Lösemittel oder durch Entfernen des Lösungsmittels als Pulver zum Thermoplasten A) zugegeben werden.

**[0174]** Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, Pulver oder Dispersion zu den Thermoplast A) bildenden Monomeren zuzugeben und anschließend die Polymerisation in Gegenwart von B) durchzuführen, sowie die Oberflächenmodifikation von B) in der Thermoplastschmelze A) unter Scherbelastung vorzunehmen.

**[0175]** Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 290°C.

**[0176]** Nach einer weiteren bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten B) sowie gegebenenfalls C) mit einem Präpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität kondensiert.

**[0177]** Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch eine sehr gute Mechanik aus, insbesondere Bruchdehnung und E-Modul. Daher eignen sich diese zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art, insbesondere für Anwendungen im Spritzguss für Bauteile wie z.B. Elektro-Anwendungen wie Kabelbäume, Kabelbaumelemente, Scharniere, Stecker, Steckerteile, Steckerverbinder, Schaltungsträger, elektrische Verbindungselemente, mechatronische Komponenten, optoelektronische Bauelemente, insbesondere Anwendungen im Automobilbereich und unter der Motorhaube.

#### Beispiele

**[0178]** Es wurden folgende Komponenten verwendet

## Komponente A/1:

**[0179]** Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl VZ von 130 ml/g und einem Carboxylendgruppengehalt von 34 mval/kg (Ultradur® 8 4520 der BASF AG) (VZ gemessen in 0,5 Gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol, 1:1-Mischung bei 25°C), enthaltend 0,65 Gew.-% Pentaerythrittrastearat (Komponente C/1 bezogen auf 100 Gew.-% A).

## Komponente A/2:

**[0180]** Polyamid 6 (Polycaprolactam) mit einer Viskositätszahl VZ von 150 ml/g, gemessen als 0,5 Gew.-%ige Lösung in 96 Gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C nach ISO 307 (Es wurde Umtramid®B3 von BASF verwendet).

## Komponente B/1:

## Oberflächenmodifizierung von pyrogener Kieselsäure mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan

**[0181]** Es wurden 100 g pyrogene Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von 200 m<sup>2</sup>/g (Aerosil 200) in einen 2 l Zweihalsrundkolben eingewogen. Zu der pyrogenen Kieselsäure gab man 1000 g 2-Butanon (MEK) und rührte mit einem KPG-Rührer bis sich eine homogene Suspension bildete (ca. 15-30 min). Anschließend wurden 56,66 g 3-Aminopropyltrimethoxysilan mit einem Tropftrichter zugetropft. Die nun dünnflüssige Suspension wurde insgesamt 48 Stunden gerührt. Das 2-Butanon wurde innerhalb von 8 Stunden am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 35°C abgezogen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieb ein lockeres grobteiliges, poröses Pulver zurück.

**[0182]** Die chemische Anbindung des Silans an die Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure wurde mittels photoakustischer IR-Spektroskopie nachgewiesen. Im Vergleich zum Spektrum der unmodifizierten Kieselsäure war die scharfe Bande der freien Silangruppen bei 3750 cm<sup>-1</sup> verschwunden und die Intensität der Wasserbande bei 3700 bis 3250 cm<sup>-1</sup> geringer. Außerdem wiesen die Spektren nach der Silanisierung Banden der CH<sub>2</sub>-Gruppen des Alkoxysilans bei 2900 cm<sup>-1</sup> und 2800 cm<sup>-1</sup> auf.

## Komponente B/2:

## Oberflächenmodifizierung von pyrogener Kieselsäure mit Phenyltriethoxysilan

**[0183]** Es wurden 100 g pyrogene Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von 200 m<sup>2</sup>/g (Aerosil 200) in einen 2 l Zweihalsrundkolben eingewogen. Zu der pyrogenen Kieselsäure gab man 1000 g 2-Butanon (MEK) und rührte 30 Minuten mit einem KPG-Rührer, wobei sich eine homogene Suspension bildete. Anschließend wurden 54 g Phenyltriethoxysilan mit einem Tropftrichter zugetropft. Die dünnflüssige Suspension wurde insgesamt 48 Stunden gerührt. Das 2-Butanon wurde innerhalb von 8 Stunden am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 35°C abgezogen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieb ein lockeres grobteiliges, poröses Pulver zurück.

**[0184]** Die chemische Anbindung des Silans an die Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure wurde mittels photoakustischer IR-Spektroskopie nachgewiesen. Im Vergleich zum Spektrum der unmodifizierten Kieselsäure war die scharfe Bande der freien Silanolgruppen bei 3750 cm<sup>-1</sup> verschwunden und die Intensität der H<sub>2</sub>O Bande bei 3700 bis 3250 cm<sup>-1</sup> geringer.

## Herstellung der Formmassen

**[0185]** Die Formmassen wurden auf einem Haake-Knetter durch Zugabe der pulverförmigen funktionalisierten Nanopartikel B) zur Polymerschmelze A) hergestellt. Die Einarbeitungsdauer betrug unabhängig von der Polymermatrix und den verwendeten funktionalisierten Nanopartikeln 10 min, die Verarbeitungstemperatur 240°C. Der anorganische Anteil in den Kompositen betrug 1,5-4,5 Gew.-%. Durch Transmissions-Elektronenmikroskopie wurde die Morphologie ausgewählter Komposite des Polyesters untersucht.

**[0186]** B/2 zeigte dabei eine sehr gute Dispergierung, wobei die Agglomeratgröße zwischen 20 und 200 nm lag. Das aminopropylfunktionalisierte Aerosil B/1 zeigte ebenfalls eine bessere Dispergierung im Vergleich zum nicht funktionalisierten kommerziellen Aerosil 200. Es wurden Agglomeratgrößen von 20 bis 500 nm beobachtet.

## Herstellung von Miniaturprüfkörpern und Eigenschaftsprüfung

[0187] Das Granulat wurde auf einer Battenfeld Miniaturespritzgussanlage zu Prüfkörpern verarbeitet, deren mechanische Eigenschaften in einem Zugversuch (1/8 Zugstab analog ISO 527-2) bestimmt wurden. An ausgewählten Prüfkörpern wurde das Kristallisationsverhalten untersucht.

[0188] Der Glührückstand wurde durch Veraschung von 2 g Granulat bestimmt.

[0189] Die Zusammensetzungen der Formmassen und die Ergebnisse der Messungen sind den Tabellen zu entnehmen.

Tabelle 1:

Nr.	Komponenten [Gew.%]	E-Mod [Pa]	$\epsilon_M$ [%]	$\epsilon_{tB}$ [%]	Glührückstand
1	A/1	1991	3,7	27	0
2	A/1 + 2 B/2	2115	3,4	81	1,8
3	A/1 + 5 B/2	2140	3,6	141	3,4 %
4	A/1 + 5 B/1	2145	3,4	13	2 %

Tabelle 2:

Nr.	Komponenten [Gew.%]	E-Mod [Pa]	$\delta_M$ [Mpa]	$\delta_B$ [Mpa]	$\epsilon_M$ [%]	$\epsilon_{tB}$ [%]	Glührückstand
1	A/2	629	57,7	55,4	186,3	184	0
2	A/2 + 5 B/2	1125	64,9	64,1	197,8	189	2,8 %

## Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend als wesentliche Komponenten
  - A) 1 bis 99,9 Gew.-% eines thermoplastischen Polymeren
  - B) 0,01 bis 50 Gew.-% eines sphärischen, organisch modifizierten Nanofüllstoffes sowie darüber hinaus
  - C) 0 bis 70 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Gewichtsprozente der Komponenten A) bis C) stets 100 % ergeben.
2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, in denen die Komponente A) aus Polyestern oder Polyamiden oder Polycarbonaten oder deren Mischungen aufgebaut ist.
3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen die Komponente B) einen ( $d_{50}$ )-Wert (mittlere Teilchengröße) von 2 bis 250 nm aufweist.
4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 3, in denen die Komponente B) an der Oberfläche durch Behandlung mit einem Siloxan, Chlorsilan, Silazan, Titanat oder Zirconat modifiziert ist.
5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in welchem das Oberflächen-Modifizierungsmittel der Komponente B) aus Verbindungen der allgemeinen Formeln  $\text{Si}(\text{OR}')_n\text{R}'_{4-n}$ ,  $\text{SiCl}_n\text{R}'_{4-n}$ ,  $(\text{R}_m\text{R}'_{m-3}\text{Si})_2\text{NH}$ ,  $\text{Ti}(\text{OR}')_n\text{R}'_{4-n}$  oder  $\text{Zr}(\text{OR}')_n\text{R}'_{4-n}$  oder deren Mischungen aufgebaut ist, wobei
  - R', R'' gleiche oder verschiedene Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 C-Atomen,
  - R gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 150 C-Atomen, welcher mindestens eine Epoxy-, OH-, Amino, Carboxyl-, (Meth)acrylat, Isocyanat-, Thiol-, Glycidyl- oder aromatische Gruppe trägt,
  - m = 1,2 oder 3 und
  - n = 1,2 oder 3
 bedeuten.

6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, in welchen die Komponente B) ein Aspektverhältnis (L/D) von 15 zu 1 aufweist.
7. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 6, enthaltend Nitride oder Oxide oder deren Verbindungen als Komponente B).
8. Verfahren zur Herstellung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man agglomerierte Nanofüllstoffe in einem organischen Lösungsmittel an der Oberfläche durch Behandlung mit einem Siloxan, Chlorsilan, Silazan, Titanat oder Zirconat organisch modifiziert und anschließend mit einem thermoplastischen Polymeren A) mischt.
9. Verfahren zur Herstellung der thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 8, d. g., dass man die organisch modifizierte Komponente B) in Form einer Dispersion mit dem organischen Lösungsmittel zum Thermoplasten A) zugibt.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das Lösungsmittel entfernt und die modifizierte Komponente B) als Pulver zum Thermoplasten A) zugibt.
11. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.
12. Formkörper jeglicher Art, erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen